

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
16. Januar 2003 (16.01.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 03/004546 A1

(51) Internationale Patentklassifikation: C08G 63/80,
63/91, C08L 101/00, 101/08, 101/02, 67/00, C08G 81/00,
C08L 67/02, C08G 81/02, 83/00

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/CH02/00177

(22) Internationales Anmeldedatum:
26. März 2002 (26.03.2002)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
101 32 928.6 3. Juli 2001 (03.07.2001) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von
US): BÜHLER AG [CH/CH], Bahnhofstrasse, CH-9240
Uzwil (CH).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): BORER, Camille
[CH/CH]; Bellierweg 12, CH-8247 Flurlingen (CH).
CHRISTEL, Andreas [CH/CH]; Mettlenstrasse 22D,
CH-9524 Zuzwil (CH). MANSON, Jan-Anders, E.
[SE/CH]; Chemin des Plantaz, CH-1071 Chexbres (CH).
LETERRIER, Yves [FR/CH]; Avenue de Montoie 39,
CH-1007 Lausanne (CH).

(74) Gemeinsamer Vertreter: BÜHLER AG; Bahnhofstrasse,
CH-9240 Uzwil (CH).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR,
CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GH,
GI, GM, GR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR,
KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK,
MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU,
SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,
US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW);
eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,
TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK,
ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR),
OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW,
ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe
der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: MODIFIED POSTCONDENSED POLYESTER

(54) Bezeichnung: MODIFIZIERTE NACHKONDENSIERTE POLYESTER

(57) Abstract: The invention relates to a method for producing a modified polyester having improved rheological and mechanical properties. Said method is characterised in that a polyester is mixed with a hyperbranched polymer (HBP), they are then melted down, the melted mixture is cooled to form a solid, and the solid mixture is then subjected to a solid phase postcondensation. The invention also relates to a product which is produced according to said method, said postcondensed mixture being processed to form the product in a further step of the method.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Herstellung eines modifizierten Polyesters mit verbesserten rheologischen und mechanischen Eigenschaften, dadurch gekennzeichnet, dass ein Polyester mit einem hypervernetzten Polymer (HBP) gemischt und aufgeschmolzen wird, die geschmolzene Mischung durch Abkühlen in eine feste Form überführt wird und die Mischung in fester Form eine Festphasen-Nachkondensation unterzogen wird, sowie auf ein Produkt, das durch dieses Verfahren hergestellt wird, wobei die nachkondensierte Mischung in einem weiteren Verfahrensschritt zu dem Produkt verarbeitet wird.

WO 03/004546 A1

Modifizierte nachkondensierte Polyester

Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Herstellung eines modifizierten Polyesters mit verbesserten rheologischen und mechanischen Eigenschaften gemäss Anspruch 1, auf ein durch das erfindungsgemässe Verfahren hergestelltes Produkt mit verbesserten mechanischen Eigenschaften gemäss Anspruch 18 sowie auf ein für die Herstellung eines derartigen modifizierten Polyesters verwendbares Additivpaket gemäss Anspruch 20.

Es ist bekannt, Polyester zur Verbesserung der rheologischen wie auch mechanischen Eigenschaften zusammen mit reaktiven Additiven zu verarbeiten. Erfolgt diese Verarbeitung in der Schmelze zum Beispiel in einem Extruder, so ist der Polyester gleichzeitig zu der Aufbaureaktion mit dem reaktiven Additiv auch verschiedenen Abbaureaktionen unterworfen, die das Erreichen eines hohen Molekulargewichts begrenzen oder ihm sogar entgegenwirken.

Besonders dann, wenn Additive mit drei oder mehreren funktionellen Gruppen eingesetzt werden, kann ein inhomogenes Gemisch aus stark vernetzten Partikeln oder Gels in einer sonst niedermolekularen Matrix entstehen.

Demzufolge müssen kurze Verarbeitungszeiten eingesetzt werden, die es jedoch nicht zulassen, dass sämtliche oder nahezu sämtliche der reaktiven Stellen des reaktiven Additives mit dem Polyester reagieren.

Es ist auch bekannt, dass sich durch Nachkondensation in der Festphase eine vollständigere Reaktion erzielen lässt. Dabei ist jedoch zu beachten, dass sich durch den Einsatz der üblicherweise kleinen reaktiven Additivmoleküle mit einigen wenigen funktionellen Gruppen nur eine geringe Anzahl von Polyesterketten miteinander verbinden lässt ohne gleichzeitig zu einer Vernetzung und somit Inhomogenität und/oder Versprödung zu führen.

Auch beim Einsatz eines mehrheitlich linearen Makromoleküls mit mehreren funktionellen Gruppen besteht die Gefahr der Vernetzung.

Beim Einsatz von reaktiven Additiven mit nur zwei funktionellen Gruppen besteht zwar keine Gefahr der Vernetzung, eine Verzweigung zur Verbesserung der rheologischen Eigenschaften kann jedoch nicht erzielt werden.

Der Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Verfügung zu stellen, bei dem eine grosse Zahl von Polyesterketten zu Makromolekülen mit hohem Verzweigungsgrad und sehr hohem Molekulargewicht verbunden werden, ohne dabei jedoch eine massgebliche Menge an Vernetzungen zu erzeugen.

Diese Aufgabe wird durch das Verfahren nach Anspruch 1 gelöst, das durch die folgenden Schritte gekennzeichnet ist:

- Mischen und Aufschmelzen eines Polyesters mit einem hyperverzweigten Polymer (HBP);
- Überführen der geschmolzenen Mischung durch Abkühlen in eine feste Form;
- Durchführen einer Festphasen-Nachkondensation an der Mischung in fester Form.

Mittels des erfindungsgemässen Verfahrens lassen sich gezielt modifizierte Polyester mit speziellen rheologischen und letztendlich speziellen mechanischen Eigenschaften für spezielle Endprodukte aus diesem Polyestermaterial herstellen, indem in den genannten Schritten die folgenden und ggf. noch weitere Parameter je nach Bedarf eingestellt werden:

- Konzentration des HBP in dem zu verarbeitenden Gemisch
- Art des HBP, insbesondere Art und Zahl der funktionellen Gruppen
- Behandlungsdauer in dem jeweiligen Schritt
- Behandlungstemperatur in dem jeweiligen Schritt
- Intensität der auf das Gemisch einwirkenden Scherung
- etc.

Dadurch können insbesondere sowohl der Verzweigungsgrad als auch der Vernetzungsgrad der Makromoleküle gezielt beeinflusst werden. So kann z.B. durch mehr Verzweigung der einzelnen separaten Moleküle und gleichzeitig weniger Vernetzung der Moleküle eine hohe Schmelzefestigkeit bei gleichzeitig geringer Sprödigkeit (hoher Bruchfestigkeit) der erstarrten Schmelze (Endprodukt) erzielt werden.

Weitere vorteilhafte Ausführungen des erfindungsgemässen Verfahrens ergeben sich aus den Unteransprüchen und aus der folgenden Beschreibung wesentlicher Elemente der vorliegenden Erfindung.

PET

Ein Polyester, insbesondere ein thermoplastisches Polyethylenterephthalat, Polybutylenterephthalat, Polyethylnaphthalat oder Polycarbonat, wird verwendet. Sowohl Neumaterial als auch rezykliertes Material, insbesondere in Form rezyklierter PET-Flaschenschnitzel, kann verwendet werden. Das Polyestermaterial kann als Homopolymer oder als Copolymer vorliegen, wobei das Molekulargewicht des Polyesters, gemessen als intrinsische Viskosität IV, zwischen 0.2 und 1.0, typischerweise zwischen 0.6 und 0.85 dl/g liegt. Rezykliertes Material umfasst Material, das als Konsumenten-Rezyklat wie auch industrielles Rezyklat von Produkten wie Flaschen, Folien oder Fasern anfällt und entweder direkt verarbeitet wird oder vorgängig sortiert, gewaschen und zerkleinert wird.

HBP

Als hyperverzweigtes Polymer (Hyper Branched Polymer: HBP) oder auch als hyperverzweigte dendritische Makromoleküle (Hyperbranched Dendritic Macromolecules) werden generell dreidimensionale, stark verzweigte Moleküle mit einer baumähnlichen Verzweigungsstruktur bezeichnet. Dazu gehören die stark symmetrischen Dendrimere, wie auch ähnliche Strukturen mit höherem Asymmetriegrad. Hyperverzweigte dendritische Makromoleküle bestehen aus einem Kern mit einer oder mehreren reaktiven Stellen oder funktionellen Gruppen und einer Anzahl Verzweigungsschichten, die aus einem oder mehreren verzweigten Kettenverlängerern mit wenigstens drei reaktiven Stellen oder funktionellen Gruppen bestehen, sowie optional einer oder mehrerer Abstandhalter-schichten und/oder einer Schicht kettenbeendender Moleküle oder funktioneller Gruppen,

wobei zumindest eine reaktive Stelle oder funktionelle Gruppe mit einer reaktiven Stelle des Polymers, in das das HBP eingearbeitet werden soll, reagieren und zu einer Verbindung führen kann. Für die Reaktion mit Polyester bevorzugte funktionelle Gruppen sind zum Beispiel Hydroxyl-, Epoxy-, Anhydrid- oder Carboxyl- Gruppen. Durch Wiederholung der Verzweigungsschichten kann eine erhöhte Anzahl von funktionellen Gruppen erzielt werden. Eine genaue Beschreibung ist in der WO 97/45474 gegeben, die hiermit in diese Anmeldung eingeschlossen wird.

Additive

Das HBP kann alleine oder als Bestandteil eines Additivpaketes zugegeben werden. Zur Herstellung des Additivpaketes werden weiter Additive eingesetzt aus der Gruppe der Schlagzähmodifikatoren, Nukleierungsmittel, Katalysatoren, Farbstoffe und Pigmente, Stabilisatoren, Verträglichkeitsmachern, molekulargewichtserhöhenden oder elastizitätserhöhenden Additive, verstärkenden Fasern oder Füllstoffe. Zusätzlich kann ein Trägermaterial verwendet werden, in das sich alle Additive einarbeiten lassen. Das Additivpaket kann sowohl als homogenes Pulver oder Granulat wie auch als einfache Additivmischung vorliegen.

Verarbeiten: Mischen

Das Mischen und Schmelzen des Polyesters mit dem HBP kann in einem Extruder, Knetter oder einer anderen geeigneten Apparatur, wie zum Beispiel einem Schmelzopolymerisationsreaktor, wie er bei der Herstellung von Polyester verwendet wird, erfolgen. Als Extruder kommen sowohl Einwellen- und Zweiwellenextruder in Frage, als auch Mehrwellenextruder wie ein Ringextruder oder Planetenextruder. Der Polyester und das HBP können sowohl gleichzeitig wie auch nacheinander in die Mischapparatur eingebracht werden. Dabei kann das HBP als Feststoff dem Polyester im festen wie auch im geschmolzenem Zustand zugeführt werden. Es besteht auch die Möglichkeit, den Polyester und das HBP in getrennten Maschinen aufzuschmelzen und erst anschliessend zu vermischen.

Das HBP kann während des Aufschmelzens und Mischens mit dem Polyester reagieren. Dabei soll der Prozess so geführt werden, insbesondere durch Kontrolle der Verweilzeit und der Temperatur, dass nicht alle freien reaktiven Endgruppen mit dem Polyester reagieren.

Zur Verarbeitung des Polyesters ist es sinnvoll, den Polyester und gegebenenfalls auch das HBP von Wasser zu befreien. Dies geschieht nach bekannten Trocknungsverfahren entweder in einem separaten Trockner oder auch in einem Extruder, und zwar solange sich die Materialien noch im festen Zustand befinden oder aber auch durch Entgasung der Schmelze.

Weitere Verfahrensschritte können dem Aufschmelzvorgang folgen, wie zum Beispiel eine Schmelzeentgasung, Schmelzefiltration, Einmischung und Homogenisierung weiterer Additive oder ein Druckaufbau zur Formgebung und Förderung des Materiales. Das geschmolzene Material wird durch Abkühlen in Kontakt mit einem geeigneten Kühlmedium, wie zum Beispiel Luft, Wasser oder einer gekühlten Oberfläche, in die feste Form zurückgeführt. Vorzugsweise wird das Material zuvor durch eine formgebende Düse oder in eine Form gepresst. Ein übliches Verfahren ist die Granulation zum Beispiel durch Stranggranulation oder Kopfgranulation. Es können aber auch Folien oder andere geformte Stücke gegebenenfalls nach einer Zerkleinerung eingesetzt werden.

Verarbeiten: Festphasen-Nachkondensation und Kristallisation

Während des Schrittes der Festphasen-Nachkondensation reagieren ein Teil oder alle der noch freien reaktiven Endgruppen des HBP mit dem Polyester. Gleichzeitig reagieren die Moleküle des Polyesters miteinander. Beides führt zu einer Erhöhung des Molekulargewichtes, wobei je nach Menge an HBP und Vollständigkeit der Reaktion ein verzweigter oder vernetzter modifizierter Polyester entsteht. In vielen Fällen ist eine Vernetzung nicht erwünscht (Sprödigkeit), und die HBP-Konzentration und Prozessbedingungen werden so gewählt, dass ein verzweigter modifizierter Polyester entsteht.

Die Festphasen-Nachkondensation kann sowohl kontinuierlich wie auch als Batch-Prozess unter Vakuum oder in einem Gasstrom, wie zum Beispiel Luft, Stickstoff, Wasserdampf oder Kohlendioxid, erfolgen.

Vor dem Schritt der Festphasen-Nachkondensation muss üblicherweise ein Schritt der Kristallisation erfolgen. Dieser Kristallisationsschritt kann als Bestandteil des Abkühl- oder Granulationsprozesses oder auch innerhalb des Nachkondensationsreaktors erfolgen. Der Kristallisationsschritt kann aber auch in einem gesonderten Prozessschritt er-

folgen. Typischerweise Verwendung finden Reaktoren mit mechanischen Rührern, in denen das Produkt erwärmt wird, oder Apparate, in denen das Produkt durch einen Gasstrom erhitzt und bewegt wird, wie z.B. in einem Fließbett-, Wirbelbett- oder Sprudeltapparat. Die Kristallisation kann in einem oder mehreren Schritten erfolgen.

Der Festphasen-Nachkondensation kann ein weiterer Schritt zur Abkühlung oder zur Weiterverarbeitung folgen. Das Abkühlen kann als Bestandteil des Nachkondensationsprozesses oder in einem gesondertem Prozessschritt erfolgen.

Die folgenden Versuche sollen die Vorteile des erfindungsgemässen Verfahrens verdeutlichen. Die Messergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

Beispiel 1

Ein Polyester Granulat (Eastman, 9921W) wurde gemahlen und für 12 Stunden bei 105°C im Vakuum getrocknet. Das Material wurde in einem gleichdrehenden Zweiwellextruder (Prism TSE 16) bei 220°C im Einzugsbereich, 265°C Aufschmelz- und Förderbereich und 240°C an der Düse extrudiert und anschliessend granuliert. Die Lösungsviskosität (IV) in Phenol/Dichlorbenzol, sowie die Dehnungsviskosität bei 270°C mittels eines Kapillarrheometers mit Abzugsvorrichtung wurden gemessen und daraus die Zugspannung bei den jeweiligen Verstreckungsgraden bestimmt.

Die Zugspannung ist berechnet nach : $F * (V_f - V_o) / A_d / V_o$

Der Verstreckungsfaktor ist berechnet nach V_f/V_o

wobei F = Abzugskraft

V_f = Abzugsgeschwindigkeit des Fadens

V_o = Austrittsgeschwindigkeit aus der Düse

A_d = Düsenfläche

Beispiel 2

2kg des extrudierten Polyester-Granulates aus Beispiel 1 wurde anschliessend für 20 Minuten bei 175°C unter Luft in einem Fließbettreaktor kristallisiert. 0.5kg davon wurden für 7 Stunden bei 210°C im Stickstoffstrom nachkondensiert und danach rasch abgekühlt. Wiederum erfolgte eine Bestimmung der Zugspannung bei gegebenen Verstreckungsgraden und des IV.

Beispiel 3

Ein Polyester-Granulat (Eastman, 9921W; IV = 0.8) wurde gemahlen und mit 0.04% eines ebenfalls gemahlenden HBP (Perstorp, Bolteron H20, ein zweischichtiges dendritisches Polymer mit theoretisch 16 primären Hydroxylgruppen und einem Molekulargewicht von 1747g/mol) vermischt und analog zu den Bedingungen aus Beispiel 1 verarbeitet und gemessen.

Beispiel 4

Extrudiertes Produkt aus Beispiel 3 wurde analog zu den Bedingungen aus Beispiel 2 verarbeitet und gemessen, wobei jedoch die Nachkondensation über 5 Stunden bei 210°C erfolgte.

Beispiel 5

Beispiel 3 wurde wiederholt mit 0.1% des HBP.

Beispiel 6

Extrudiertes Produkt aus Beispiel 5 wurde analog zu den Bedingungen aus Beispiel 2 verarbeitet und gemessen, wobei jedoch die Nachkondensation über 4 Stunden bei 210°C erfolgte.

Beispiel 7

Beispiel 3 wurde wiederholt jedoch mit 0.04% eines HBP (Perstorp, Bolteron H40, ein vierschichtiges dendritisches Polymer mit theoretisch 64 primären Hydroxylgruppen und einem Molekulargewicht von 7316g/mol).

Beispiel 8

Extrudiertes Produkt aus Beispiel 7 wurde analog zu den Bedingungen aus Beispiel 2 verarbeitet und gemessen, wobei jedoch die Nachkondensation über 6 Stunden bei 210°C erfolgte.

Beispiel 9

Beispiel 7 wurde wiederholt jedoch mit 0.1% des HBP.

Beispiel 10

Extrudiertes Produkt aus Beispiel 9 wurde analog zu den Bedingungen aus Beispiel 2 verarbeitet und gemessen, wobei jedoch die Nachkondensation über 5 Stunden bei 210°C erfolgte.

Spalte A : Beispiel Nummer

Spalte B : IV in [dl/g]

Spalte C : Zugspannung in [bar] bei einem Verstreckungsfaktor von 157

Spalte D : maximale Zugspannung [bar] bei maximalem Verstreckungsfaktor

Spalte E : maximaler Verstreckungsfaktor

Tabelle 1

A	B	C	D	E
1	0.83	11.2	21.6	231
2	1.06	34	45.2	196
3	0.800	6.8	12.1	267*
4	0.987	29.7	83.3	267*
5	0.809	14.4	26.5	267*
6	0.977	61.6	61.6	157
7	0.812	7.8	13.2	267*
8	0.991	28.7	58.6	249
9	0.795	13.3	23.5	231
10	0.981	31.3	77.4	267*

* Maximal erreichbarer Verstreckungsfaktor erreicht ohne Fadenriss.

Aus dem Vergleich der Daten in Tabelle 1 wird ersichtlich, dass sich durch Extrusion mit einem HBP die Verstreckbarkeit eines Polyesters verbessern lässt, nicht aber dessen Zugspannung. Im Gegensatz dazu lässt sich die Zugfestigkeit eines Polyesters durch Nachkondensation verbessern, nicht aber dessen Verstreckbarkeit. Wird nun aber die Nachkondensation auf ein Polyester mit einem geringen Anteil eines HBP angewandt, lässt sich ein Material mit deutlich besserer Zugspannung und Verstreckbarkeit herstellen.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines modifizierten Polyesters mit verbesserten rheologischen und mechanischen Eigenschaften, dadurch gekennzeichnet, dass
 - ein Polyester mit einem hypervernetzten Polymer (HBP) vermischt und aufgeschmolzen wird
 - die geschmolzene Mischung durch Abkühlen in eine feste Form überführt wird
 - die Mischung in fester Form einer Festphasen-Nachkondensation unterzogen wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei der Polyester ein Polyethylenterephthalat ist.
3. Verfahren nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, wobei der Polyester ein rezykliertes Polyethylenterephthalat ist.
4. Verfahren nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, wobei das HBP sechs oder mehr freie reaktive Gruppen und vorzugsweise zwölf oder mehr freie reaktive Gruppen besitzt.
5. Verfahren nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, wobei die reaktiven Endgruppen des HBP Hydroxyl-, Carboxyl-, Anhydrid oder Epoxy-Gruppen, vorzugsweise Hydroxyl-Gruppen sind.
6. Verfahren nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, wobei das HBP in einer Konzentration bezogen auf den Polyesteranteil von 0.005% bis 5%, vorzugsweise zwischen 0.02% und 0.4% vorliegt.
7. Verfahren nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, wobei das Mischen und Aufschmelzen des Polyesters und des HBP in einem oder mehreren Extrudern erfolgt.

8. Verfahren nach Anspruch 7, wobei zumindest einer der verwendeten Extruder ein Zweiwellenextruder oder Mehrwellenextruder ist.
9. Verfahren nach Anspruch 7 oder 8, wobei zumindest in einem der Extruder ein oder mehrere weitere Verfahrensschritte erfolgen.
10. Verfahren nach Anspruch 9, wobei der eine oder die mehreren weiteren Verfahrensschritte mindestens einer der Schritte Vortrocknung, Entgasung, Einbringung weiterer Additive oder Homogenisierung sind.
11. Verfahren nach einem der Ansprüche 7 bis 10, wobei zumindest nach der Extrusion in einem der Extruder ein oder mehrere weitere Verfahrensschritte folgen.
12. Verfahren nach Anspruch 11, wobei der eine oder die mehreren weiteren Verfahrensschritte mindestens einer der Schritte Druckaufbau, Schmelzefiltration, Entgasung oder Homogenisierung sind.
13. Verfahren nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, wobei die geschmolzene Mischung granuliert wird.
14. Verfahren nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, wobei die geschmolzene Mischung durch eine Stranggranulation granuliert wird.
15. Verfahren nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Festphasen-Nachkondensation bei einer Temperatur zwischen 150°C und 250°C erfolgt.
16. Verfahren nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Festphasen-Nachkondensation kontinuierlich erfolgt.
17. Verfahren nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, wobei vor der Festphasen-Nachkondensation ein Schritt zur Kristallisation erfolgt.

18. Produkt, das durch ein Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 17 hergestellt wird, wobei die nachkondensierte Mischung in einem weiteren Verfahrensschritt zu dem Produkt verarbeitet wird.
19. Produkt nach Anspruch 18, wobei es sich bei dem weiteren Verfahrensschritt um ein Spritzgussverfahren, ein Extrusionsblasverfahren, ein Folienextrusionsverfahren, ein Profilextrusionsverfahren, ein Schäumverfahren oder ein Verfahren zur Herstellung von Fasern, Garnen oder Verpackungsbändern handelt.
20. Additivpaket zur Herstellung eines modifizierten Polyesters, bestehend aus einem HBP und einem oder mehreren weiteren Additiven, insbesondere Schlagzähmodifikatoren, Nukleierungsmittel, Katalysatoren, Farbstoffe und Pigmente, Stabilisatoren, Verträglichkeitsmacher, molekulargewichtserhöhende oder elastizitätserhöhende Additive sowie verstärkende Fasern oder Füllstoffe.
21. Additivpaket nach Anspruch 20, wobei die reaktiven Endgruppen des HBP Hydroxyl-, Carboxyl-, Anhydrid oder Epoxy-Gruppen, vorzugsweise Hydroxyl-Gruppen sind.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

in International Application No.

PCT/CH 02/00177

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C08G63/80 C08G63/91 C08L101/00 C08L101/08 C08L101/02
C08L67/00 C08G81/00 C08L67/02 C08G81/02 C08G83/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08G C08L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CARR P L ET AL: "Dielectric and mechanical characterization of aryl ester dendrimer/PET blends" POLYMER, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS B.V., GB, vol. 37, no. 12, 1996, pages 2395-2401, XP004069150 ISSN: 0032-3861 abstract page 2395, right-hand column -page 2396, left-hand column ----- -/-	18, 19

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 E earlier document but published on or after the international filing date
 L document which may throw doubt on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 O document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 P document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
 Z document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

22 May 2002

Date of mailing of the international search report

13/06/2002

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.O. Box 5616 Patentkan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel (+31-70) 340-2000, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Masson, P

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/CH 02/00177

C. (Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	MULKERN T J ET AL: "Processing and characterization of reactive polystyrene/hyperbranched polyester blends" POLYMER, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS B.V., GB, vol. 41, no. 9, April 2000 (2000-04), pages 3193-3203, XP004184965 ISSN: 0032-3861 abstract page 3194, right-hand column -page 3195, right-hand column	1-21
X	US 5 998 565 A (FROEHLING PETER ERNST ET AL) 7 December 1999 (1999-12-07) column 1, line 4 - line 7 column 1, line 47 -column 2, line 37 column 5, line 21 - line 34 column 6, line 11 - line 34 column 6, line 38 - line 46	18-21
A	US 6 099 778 A (NELSON GREGORY WAYNE ET AL) 8 August 2000 (2000-08-08) column 3, line 10 - line 39 column 4, line 8 - line 29; claims	1-21
A	EP 0 819 716 A (SINCO ENG SPA) 21 January 1998 (1998-01-21) column 1, line 3 - line 12 column 2, line 39 -column 3, line 7; claims; example 2	1-17
X,P	WO 01 74946 A (GEN ELECTRIC) 11 October 2001 (2001-10-11) page 1, line 1-3 page 2, line 18 - line 25 page 3, line 11 - line 23	18,19
X,P	page 6, line 14 - line 19	20,21
X	DE 199 05 877 A (DAIMLER CHRYSLER AG) 17 August 2000 (2000-08-17) column 1, line 3 column 1, line 34 - line 35 column 1, line 47 - line 48 claim 3	18-21

-/-

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/CH 02/00177

C. (Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	<p>WO 97 45474 A (MAANSSON JAN ANDERS EDVIN ;BOOGH LOUIS (CH); PERSTORP AB (SE); PET) 4 December 1997 (1997-12-04) cited in the application page 1, paragraph 1 page 4, paragraph 3 page 9, paragraph 1 page 16, paragraph 2 page 16, paragraph 1 claim 9</p>	18-21
X	<p>US 5 480 944 A (AHARONI SHAUL M) 2 January 1996 (1996-01-02) column 1, line 7 - line 11 column 1, line 49 -column 3, line 5 column 12, line 41 -column 13, line 19 column 13, line 41 -column 14, line 10</p>	18-21
X	<p>JANG J. & AL.: "Crystallization behavior of poly(ethyleneterephthalate) blended with hyperbranched polymers: the effect of terminal groups and composition of hyperbranched polymers" MACROMOLECULES, vol. 33, no. 5, 2000, pages 1864-1870, XP001079109 abstract page 1864 -page 1865 page 1869 -page 1870</p>	18-21

information on patent family members

PCT/CH 02/00177

From B71-4134-110 (entire family group) (July 1982)

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Int. formales Abkürzungszeichen

PCT/CH 02/00177

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7	C08G63/80	C08G63/91	C08L101/00	C08L101/05	C08L101/02
	C08L67/00	C08G81/00	C08L67/02	C08G81/02	C08G83/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK.

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikations-symbole)

IPK 7 C08G C08L

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
------------	--	--------------------

X	CARR P L ET AL: "Dielectric and mechanical characterization of aryl ester dendrimer/PET blends" POLYMER, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS B.V, GB, Bd. 37, Nr. 12, 1996, Seiten 2395-2401, XP004069150 ISSN: 0032-3861 Zusammenfassung Seite 2395, rechte Spalte -Seite 2396, linke Spalte	18,19
---	---	-------

-/-

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen:

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E literarisches Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

I Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung befragt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

C Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfindertischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfindertischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann nahelegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

22. Mai 2002

Abgabedatum des internationalen Recherchenberichts

13/06/2002

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.O. Box 1318 Patentplan 2
NL-2000 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 61 651 epo nl,
Fax. (+31-70) 340-3018

Bevollmächtigter Beauftragter

Masson, P

C/(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich: unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Beitrag, Anspruch Nr.
A	MULKERN T J ET AL: "Processing and characterization of reactive polystyrene/hyperbranched polyester blends" POLYMER, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS B.V., GB, Bd. 41, Nr. 9, April 2000 (2000-04), Seiten 3193-3203, XP004184965 ISSN: 0032-3861 Zusammenfassung Seite 3194, rechte Spalte -Seite 3195, rechte Spalte	1-21
X	US 5 998 565 A (FROEHLING PETER ERNST ET AL) 7. Dezember 1999 (1999-12-07) Spalte 1, Zeile 4 - Zeile 7 Spalte 1, Zeile 47 -Spalte 2, Zeile 37 Spalte 5, Zeile 21 - Zeile 34 Spalte 6, Zeile 11 - Zeile 34 Spalte 6, Zeile 38 - Zeile 46	18-21
A	US 6 099 778 A (NELSON GREGORY WAYNE ET AL) 8. August 2000 (2000-08-08) Spalte 3, Zeile 10 - Zeile 39 Spalte 4, Zeile 8 - Zeile 29; Ansprüche	1-21
A	EP 0 819 716 A (SINCO ENG SPA) 21. Januar 1998 (1998-01-21) Spalte 1, Zeile 3 - Zeile 12 Spalte 2, Zeile 39 -Spalte 3, Zeile 7; Ansprüche; Beispiel 2	1-17
X,P	WO 01 74946 A (GEN ELECTRIC) 11. Oktober 2001 (2001-10-11) Seite 1, Zeile 1-3 Seite 2, Zeile 18 - Zeile 25 Seite 3, Zeile 11 - Zeile 23	18,19
X,P	Seite 6, Zeile 14 - Zeile 19	20,21
X	DE 199 05 877 A (DAIMLER CHRYSLER AG) 17. August 2000 (2000-08-17) Spalte 1, Zeile 3 Spalte 1, Zeile 34 - Zeile 35 Spalte 1, Zeile 47 - Zeile 48 Anspruch 3	18-21
	-/-	

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich: unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	<p>WO 97 45474 A (MAANSSON JAN ANDERS EDVIN ;BOOGH LOUIS (CH); PERSTORP AB (SE); PET) 4. Dezember 1997 (1997-12-04) in der Anmeldung erwähnt Seite 1, Absatz 1 Seite 4, Absatz 3 Seite 9, Absatz 1 Seite 16, Absatz 2 Seite 16, Absatz 1 Anspruch 9</p>	18-21
X	<p>US 5 480 944 A (AHARONI SHAUL M) 2. Januar 1996 (1996-01-02) Spalte 1, Zeile 7 - Zeile 11 Spalte 1, Zeile 49 - Spalte 3, Zeile 5 Spalte 12, Zeile 41 - Spalte 13, Zeile 19 Spalte 13, Zeile 41 - Spalte 14, Zeile 10</p>	18-21
X	<p>JANG J. & AL.: "Crystallization behavior of poly(ethyleneterephthalate) blended with hyperbranched polymers: the effect of terminal groups and composition of hyperbranched polymers" MACROMOLECULES, Bd. 33, Nr. 5, 2000, Seiten 1864-1870, XP001079109 Zusammenfassung Seite 1864 -Seite 1865 Seite 1869 -Seite 1870</p>	18-21

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Date: 1999.02.02

PCI/CH 02/00177

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 5998565	A	07-12-1999	NL 1001753 C2	30-05-1997
			AT 200300 T	15-04-2001
			AU 7508596 A	19-06-1997
			CA 2238631 A1	05-06-1997
			CN 1207752 A	10-02-1999
			CZ 9801661 A3	14-10-1998
			DE 69612397 D1	10-05-2001
			DE 69612397 T2	08-11-2001
			EP 0866835 A1	30-09-1998
			HU 9900109 A2	28-04-1999
			JP 2000501133 T	02-02-2000
			WO 9719987 A1	05-05-1997
			PL 326944 A1	09-11-1998
US 6099778	A	08-08-2000	AU 5000397 A	22-05-1998
			BR 9712573 A	19-10-1999
			CN 1244207 A	09-02-2000
			EP 0934351 A1	11-08-1999
			PL 333061 A1	08-11-1999
			WO 9818848 A1	07-05-1998
			ZA 9709673 A	21-05-1998
EP 0819716	A	21-01-1998	IT MI961486 A1	19-01-1998
			CA 2209752 A1	18-01-1998
			CN 1174209 A	25-02-1998
			EP 0819716 A2	21-01-1998
			JP 10081739 A	31-03-1998
			US 6245863 B1	12-06-2001
			US 5902864 A	11-05-1999
WO 0174946	A	11-10-2001	WO 0174946 A1	11-10-2001
DE 19905877	A	17-08-2000	DE 19905877 A1	17-08-2000
			WO 0047654 A1	17-08-2000
WO 9745474	A	04-12-1997	SE 509240 C2	21-12-1998
			AU 2985497 A	05-01-1998
			EP 0902803 A1	24-03-1999
			JP 2000511219 T	29-08-2000
			SE 9602019 A	29-11-1997
			WO 9745474 A1	04-12-1997
			US 6225404 B1	01-05-2001
US E480944	A	02-01-1996	EP 0715639 A1	12-06-1996
			JP 9501730 T	18-02-1997
			WO 9506080 A1	02-03-1995